

007752456 WPI Acc No: 89-017568/03 Related WPI Accession(s): 88-354639

XRAM Acc No: C89-007894 XRPX Acc No: N89-013548

## Flexible superconductor wire or cable - with mixed oxide particle core inside metallic sheath

Patent Assignee: (GUTE ) KABELMETAL ELECTRO

Author (Inventor): ROHNER P

Number of Patents: 003

Patent Family:

CC Number Kind Date Week

FR 2615651 Α 881125 8903 (Basic)

JP 63308810 881216 8905 Α DE 3730766 A 890323 8913

Priority Data (CC No Date): DE 3730766 (870912); DE 3716815 (870520) Applications (CC, No, Date): FR 886643 (880518); JP 88122177 (880520) Filing Details: DE3730766 Add to 3716815 (1501RP)

Abstract (Basic): FR 2615651

A superconductor, esp. an electrical conductor or cable which can be wound around a drum, comprises a metallic sheath and a superconducting core consisting entirely or mainly of mixed oxide particles of powder to granule size.

Processes for mfg. the superconductor comprise (1) forming a tubular sheath from a continuously travelling metal strip (opt. of oxygen-permeable metal), applying mixed oxide particles to the internal wall, hermetically sealing the strip edges and reducing the diameter of the resulting tube; (ii) continuously extruding or pressing mixed oxide particles to form a strand, sheathing the strand with a continuously travelling thin metal strip which is deformed into a tube, welding the strip edges together and reducing the diameter of the sealed sheath about the strand, the compacted strand being heat treated opt. under oxygenbefore, during or after sheathing; (iii) continuously extruding or pressing mixed oxide particles to form a strand and then compressing the strand within a seamless metallic sheath, the compacted strand being heat treated opt. under oxygen before, during or after sheathing; or (iv) pressing or extruding mixed oxide particles to a strand, heat treating the strand opt. under oxygen, converting the strand to powder or granules, feeding the powder or granules into a metal strip being formed into a tube and, after welding the strip edges, compacting the powder or granules to a strand by dia. redn. of the tube.

ADVANTAGE - The processes allow mfr. of flexible high transition temp. superconductors of almost unlimited length in a continuous and eoncomical manner. @(11pp Dwg.No 1/2)@



19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**PARIS** 

11 N° de publication

2615651

là n'utiliser que pour les commandes de reproduction

21) N° d'enregistrement national :

88 06643

(51) Int CI4 : H 01 B 12/02; H 01 L 39/08.

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

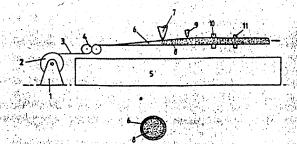
Δ1

- (22) Date de dépôt : 18 mai 1988
- (30) Priorité : DE, 20 mai 1987, n° P 37 16 815.0 et 12 septembre 1987, n° P 37 30 766.5
- 71 Demandeur(s): KABELMETAL ELECTRO GmbH. Société à responsabilité limité. — DE.

- (43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 47 du 25 novembre 1988.
- 60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :
- (72) Inventeur(s): Peter Rohner.
- 73 Titulaire(s) :
- 74 Mandataire(s): Privat Vigand, Sospi
- 54) Supraconducteur pouvant être enroulé autour d'un tambour et procédé de fabrication.
- Supraconducteur comportant une âme intérieure supraconductrice et une enveloppe métallique extérieure, caractérisé en ce que l'âme est constituée en totalité de particules d'un oxyde mixte allant des poudres jusqu'aux granulés ou bien comporte en majeure partie de tels oxydes mixtes.

Procédé de fabrication de ce supraconducteur dans lequel à partir d'une bande de métal défilant en continu et constituée le cas échéant d'un métal perméable à l'oxygène on forme une enveloppe tubulaire, on dispose sur la paroi interne des particules d'oxyde mixte, on ferme hermétiquement les bords de la bande et on réduit le diamètre du tube ainsi formé.

Fabrication en continu de supraconducteurs enroulables sur un tambour servant en particulier de câbles et de conducteurs électriques.



## Supraconducteur pouvant être enroulé autour d'un tambour et procédé de fabrication

La présente invention concerne un supraconducteur en particulier dans une application où il est enroulable sur un tambour pour des câbles ou des conducteurs électriques, qui sont constitués d'une âme interne supraconductrice et d'une enveloppe externe métallique.

On connaît déjà un procédé pour fabriquer un supraconducteur de ce type de forme flexible dans lequel tout d'abord on fait éclater en plasma une couche supraconductrice par des projections de métal sur un porteur métallique qui défile.

Le porteur laminé est alors entouré par une bande métallique mobile qui défile.

Ensuite le tube fendu ainsi formé est soudé longitudinalement et finalement est étiré en bas au moins sur le diamètre extérieur agricult de la couche supraconductrice (DE-A-21088635). La liaison intermétal lique Nb\_Sn qui sert de couche supraconductrice présente pourtant de la la lique Nb\_Sn qui sert de couche supraconductrice présente pour tant de la lique Nb\_Sn qui sert de couche supraconductrice présente pour tant de la lique Nb\_Sn qui sert de couche supraconductrice présente pour tant de la lique Nb\_Sn qui sert de couche supraconductrice présente pour tant de la lique Nb\_Sn qui sert de couche supraconductrice présente pour tant de la lique Nb\_Sn qui sert de la lique Nb\_Sn q une température de transition relativement basse si bien qu'en 🖂 🙈 💮 raison du coût élevé de l'installation et du refroidissement les conducteurs fabriqués sur la base de ces liaisons n'ont pu être utilisés jusqu'ici comme alternative économique pour des systèmes. de transmission d'énergie classiques. to the complete of the property of

Entre-temps bien qu'on ait découvert des liaisons supraconduces trices dans lesquelles la supraconduction est atteinte à 100° K et au-dessus, l'application technique n'est toujours pas présente

25 Partant de cet état de la technique, l'invention vise à obtenir un supraconducteur à haute température de transition qui peut être fabriqué d'une manière intéressante économiquement et en fabrication continue et peut être enroulé autour d'un tambour.

Le but recherché est obtenu selon l'invention en prenant une âme de particules allant des poudres jusqu'aux granulés en oxyde mixte. De tels oxydes mixtes qui sont désignés dans la littérature également comme substances céramiques permettent lorsqu'ils ont la pureté voulue l'obtention d'une supraconduction à 1000 K et au-dessus.

20

De telles hautes températures de transition permettent déjà l'emploi d'azote liquide comme moyen de refroidissement et conduisent vis-à-vis de l'utilisation jusqu'ici nécessaire d'un refroidissement à l'hélium, à une augmentation notable de la rentabilité. L'inclusion d'oxydes mixtes dans une enveloppe métallique permet la fabrication de supraconducteur en une longueur presque illimitée.

L'enveloppe elle-même fabriquée par exemple en cuivre, sert de protection métallique non seulement aux postes de couplage et de jonction mais également au conducteur normal en cas d'arrivée de dommages, par exemple dans la distribution en moyen de refroidissement.

Il est avantageux dans la mise en oeuvre de l'invention que les particules d'oxyde mixte qui constituent l'âme soient compactées en une corde continue. Cela conduit à une géométrie et une compacité homogène de l'âme qui contribuent essentiellement à la diminution de la résistance électrique dans l'état de supraconduction. En outre il peut utile en particulier pour la fabrication mais également pour la stabilité mécanique du supraconducteur que la corde constituée des particules d'oxyde mixte soit autoportante. Cela peut être obtenu par exemple en ajoutant à l'oxyde mixte un moyen de liaison convenable mais également en brisant les particules par exemple sur un support pouvant être du genre corde centrale.

Il s'est également révélé préférable dans la mise en oeuvre de l'invention que l'oxyde mixte c'est-à-dire la matière céramique comporte du cuivre, du plomb ou du bismuth. Pour la fabrication du supraconducteur selon l'invention au moins un des éléments des groupes II ou III du système périodique est indispensable. Dans le groupe II ce sont en particulier le strontium (Sr) et le barium (Ba) qui en combinaison avec des éléments du groupe III, comme l'yttrium (Y) et le lanthane (La) ont déjà permis d'obtenir de hautes températures de transition lors des recherches.

L'utilisation pratique d'oxydes mixtes à haute température de transition comme supraconducteur constitue le moyen essentiel de l'invention.

L'invention concerne également le procédé approprié pour la fabri-

35

10

20

cation de tels conducteurs qui de préférence sont faisables en toutes longueurs et enroulables sur un tambour. Ainsi on peut par exemple transformer une bande métallique continue en une enveloppe en forme de tube et introduire les particules d'un oxyde mixte sur les parois internes de la bande. Ensuite on ferme solidement et de façon étanche les côtés de la bande par soudage ou brasage et on réduit le diamètre du tube ainsi obtenu. Cette réduction de diamètre est poursuivie jusqu'à ce qu'on obtienne un compactage mécanique des particules d'oxyde mixte qui vont des poudres aux granulés. Avant, pendant ou après l'enveloppement des particules pour faire un conducteur électrique supraconducteur on peut soumettre l'oxyde mixte à un traitement thermique.

10

15

20

25

Une autre possibilité pour la fabrication du supraconducteur selon l'invention consiste à compacter en corde par pressage ou extrusion en continu les particules d'oxyde mixte, puis ensuite à entourer cette corde par une bande de métal de faible épaisseur déformée de façon continue en forme de tube, avec soudage des bords du tube ensemble. L'enveloppe compacte est mappliquée par réduction de diamètre sur la corde, et on procède avant, pendant ou après l'enveloppement à un traitement thermique de la corde compactée. On peut également à titre de variante en utilisant les mêmes étapes de la company de l de procédé prévoir à la place du compactage, de comprimer la corde avec une enveloppe métallique étanche sans joint. The state of the s

Une autre variante de mise en oeuvre du procédé de fabrication du supraconducteur selon l'invention est réalisée lorsqu'après le pressage ou l'extrusion des particules d'oxyde mixte pour former une corde on la soumet à un traitement thermique. La corde ainsi traitée est ensuite transformée en poudre ou en granulés et cette poudre ou ces granulés sont amenés dans le tube pendant 30 que ce dernier est formé à partir d'une bande métallique et après soudage des bords de la bande, on les compacte de nouveau sous forme de corde par réduction du diamètre du tube. Ce procédé permet d'obtenir des conditions très favorables pour une géométrie symétrique des supraconducteurs qui sont constitués de matériaux céramiques (oxyde mixte) et donc pour de hautes températures de saut. De plus on

peut encore optimiser le procédé en soumettant l'oxyde mixte, jusqu'à ce qu'il soit conduit dans le moule formant la corde, à une ou plusieurs étapes de concassage, le cas échéant, avec des traitements thermiques de même durée.

Le traitement thermique dans ce cas, mais également dans celui décrit ci-dessus, avant, pendant ou après l'enveloppement de la corde supraconductrice est compris entre 850° C et 1650° C de préférence entre 1000° C et 1500° C. Dans le cas où le traitement thermique a lieu pendant ou après l'enveloppement, il faut choisir pour les enveloppes entourant les âmes supraconductrices, des métaux ayant des températures de fusion élevées correspondantes.

Pour la mise en oeuvre de l'invention il est souvent avantageux de prendre une enveloppe en métal ou alliage perméable à l'oxygène.

Cette mesure est particulièrement importante lorsque les oxydes mixtes servant à obtenir la supraconductivité doivent être soumis à un traitement thermique en présence d'oxygène et lorsqu'ils sont pour des raisons de technique de préparation déjà auparavant isolés de l'extérieur par des enveloppes métalliques. L'argent ou un alliage d'argent convient par exemple à cet effet.

Dans ce cas on peut par exemple, lors de la fabrication, s'arranger pour former une enveloppe tubulaire avec une bande d'argent en défilement et pour amener les particules d'oxyde mixte sur les parois intérieures de la bande.

> Ensuite on vient par soudage ou brasage fermer de façon solide et étanche les bords de la bande et puis on réduit le diamètre du tube ainsi formé.

er all water through it

130

On poursuit la réduction du diamètre jusqu'à ce qu'on obtienne un compactage mécanique des particules qui étaient sous forme de poudres et de granulés d'oxyde mixte.

Avant, pendant ou après l'enveloppement des particules pour obtenir un conducteur avec supraconductivité électrique, on soumet l'oxyde mixte à un traitement thermique.

Ce traitement thermique pouvant être une mise en incandescence à 900° C, a lieu dans une atmosphère d'oxygène, ce qui permet de garantir la diffusion d'oxygène à travers l'enveloppe d'argent jusqu'aux particules d'oxyde mixte compactées.

Selon une autre variante de fabrication du supraconducteur, les particules d'oxyde mixte sont compactées en continu par pressage ou extrusion en une corde et cette corde est ensuite enveloppée par une bande formée en tube défilant/longitudinalement dont la paroi en métal est perméable à l'oxygène et dont les bords sont soudés ensemble.

Cette enveloppe métallique fermée est réduite en diamètre autour de la corde, un traitement thermique étant prévu à l'aide d'oxygène avant, pendant ou après l'enveloppement.

En variante on peut, tout en conservant les mêmes étapes du procédé, entourer et presser la corde par une enveloppe métallique sans joint (qui selon l'invention est perméable à l'oxygène). Lorsque les particules d'oxyde mixte sont compressées ou extrudées en une corde et ensuite soumises à un traitement thermique, on met la corde traitée ensuite sous la forme de poudre ou de granulé et cette poudre ou ce granulé pendant la formation par exemple d'une bande d'argent en tube est amené dans celle-ci et après le soudage des bords de la bande est compactée à nouveau en corde par diminution du diamètre du tube.

L'invention va être décrite avec plus de précision à l'aide des exemples représentés aux figures 1 et 2.

L'exemple de réalisation de l'invention montre à la figure 1 une disposition pour la fabrication d'un supraconducteur et à la figure 2 le supraconducteur lui-même.

De la réserve de bande 2 montée sur un touret 1 on amène à l'installation des machines 5 la bande de métal 3 en argent.

à travers un dispositif d'entraînement 4, le cas échéant servant aussi au nettoyage de la bande. Dans cette installation, la bande de métal 3 est mise sous forme de tube 6 à l'aide d'outils de formage connus en eux-mêmes et non représentés, tels que des rouleaux ou des tambours.

Dans le tube 6 encore ouvert vers le haut, on amène à l'aide du dispositif d'alimentation 7 l'oxyde mixte sous forme de poudre.

Cette poudre est fabriquée par exemple de façon qu'une corde pressée

35

· 计算数据数据 第二次

et traitée thermiquement et comportant un oxyde mixte sur une base La -Sr -Cu -0, Ba -Pb -Bi-0, -Ba -La -Cu -0, Y - Ba- Cu -0 ou équivalent puisse être de nouveau mise sous forme de poudre.

En progressant dans l'installation 5 les bords de la bande du tube 6 sont soudés à l'aide du dispositif de soudage 9 et le tube 6 par passage à travers l'outil de calibrage 10 est ensuite réduit en diamètre. En un ou plusieurs étages, le tube 6 contenant de l'oxyde mixte ou rempli d'oxyde mixte par passage à travers le dispositif de calibrage 11 est réduit en diamètre jusqu'à ce que les particules d'oxyde mixte qui se trouvent dans le tube 6 soient assez compactées. Le cas échéant on peut adjoindre encore un traitement thermique par exemple, sous forme de procédé de mise en incandescence.

Sur la figure 2 on a représenté le supraconducteur selon l'invention obtenu par le procédé avec une échelle agrandie par rapport à la figure 1. L'âme du supraconducteur est constituée d'un oxyde mixte et est enveloppée étroitement par un tube métallique. De plus ce tube 6 en argent ou en un autre métal perméable à l'oxygène ou par tout alliage ayant des propriétés correspondantes peut avoir été fermé de façon étanche par exemple par soudage ou brasage.

25

20

15

30

35

## REVENDICATIONS

15:

20

25

1/ Supraconducteur en particulier conducteurs ou câbles électriques pouvant être enroulés autour d'un tambour comportant une âme intérieure supraconductrice et une enveloppe métallique extérieure, caractérisé en ce que l'âme est constituée en totalité de particules d'un oxyde mixte allant des poudres jusqu'aux granulés ou bien comporte en partie de tels oxydes mixtes.

2/ Supraconducteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules constituant l'âme sont compactées en une cordé continue.

3/ Supraconducteur selon la revendication 2, caractérisé en ce que la corde constituée de particules d'oxyde mixte est autoportante.

4/ Supraconducteur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'oxyde mixte comporte au moins un des éléments cuivre, plomb ou bismuth.

5/ Supraconducteur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'oxyde mixte comporte au moins un des éléments du groupe II et/ou III de la classification périodique.

6/ Supraconducteur selon la revendication 3 comportant un oxyde
mixte avec des éléments du groupe III de la classification périodique
caractérisé en ce que on utilise un lanthanide en particulier le
lanthane lui-même.

7/ Supraconducteur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'enveloppe est constituée d'un métal ou d'un alliage perméable à l'oxygène.

8/ Supraconducteur selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'enveloppe est constituée d'argent ou d'un alliage d'argent.

9/ Procédé pour la fabrication d'un supraconducteur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'à partir d'une bande de métal défilant en continu et constituée le cas échéant d'un métal perméable à l'oxygène, on forme une enveloppe tubulaire, on dispose sur la paroi interne des particules d'oxyde mixte on ferme hermétiquement les bords de la bande et on réduit le diamètre du tube ainsi formé.

35 10/ Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'avec

des particules d'oxyde mixte qui sont sous une forme allant de la poudre aux granulés.

11/ Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que, avant, pendant ou après l'enveloppement des particules d'oxyde mixte, celles-ci sont soumises à un traitement en température, and appearance de la company le cas échéant en utilisant de l'oxygène.

12/ Procédé pour la fabrication d'un supraconducteur selon l'une d'oxyde mixte sont d'abord comprimées en une corde par pressage ou extrusion en continu, en ce que cette corde est ensuite enveloppée par une bande de métal de faible épaisseur défilant en continue et déformée en tube, les bords de la bande étant soudés ensemble et en ce que finalement l'enveloppe étanche est réduite en diamètre autour de la corde, un traitement thermique le cas échéant sous oxygène étant appliqué à la corde compactée avant, pendant ou après l'enveloppement. and the state of t

15

April 1985 Sec. 1889

house and heart a second

13/ Procédé pour la fabrication d'un supraconducteur selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les particules Manufaction 20 % d'oxyde mixte sont d'abord comprimées par pressage ou extrusion en continu pour former une corde et qu'ensuite cette corde est comprimée à l'intérieur d'une enveloppe métallique étanche sans Const joint, un traitement thermique, le cas échéant sous oxygène, étant appliqué à la corde compactée avant, pendant ou après l'enveloppement. 25 14/ Procédé selon l'une des revendications 12 ou 13, caractérisé

en ce que la corde fabriquée par pressage ou extrusion est autoportante. 15/ Procédé selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que les particules d'oxyde mixte sont disposées autour d'une corde centrale.

30 16/ Procédé pour fabriquer un supraconducteur selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les particules d'oxyde mixte sont pressées ou extrudées en une corde, et en ce que cette corde est soumise à un traitement en température le cas échéant sous valeure le action de l'oxygène et ensuite est mise sous une forme de poudre ou de granulé et en ce que cette poudre ou ce granulé est amené 35

dans une bande de métal pendant sa formation en tube et après soudage des bords de la bande est comprimé sur la corde par réduction de diamètre autour du tube.

17/ Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'oxyde mixte avant d'être mis sous la forme de corde est soumis une ou plusieurs fois à une étape de concassage, le cas échéant avec un traitement thermique de même durée.

18/ Procédé selon l'une des revendications 9 à 17, caractérisé en ce que le traitement thermique se fait entre 850° C et 1650° C, de préférence entre 1000° C et 1500° C.

